

## PRODUCTION OF OXIDE SINGLE CRYSTAL

Patent Number: JP62030687  
Publication date: 1987-02-09  
Inventor(s): HIROTA TAKESHI; others: 02  
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
Requested Patent:  JP62030687  
Application Number: JP19850171515 19850802  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C30B1/02 ; C30B29/16  
EC Classification:  
Equivalents:

---

### Abstract

---

**PURPOSE:** To readily form a material which is difficult to prepare into a single crystal into a crystal, by uniting a seed crystal consisting of an oxide single crystal with a starting base material consisting of an oxide polycrystal different from the seed crystal and heat-treating the resultant material at a temperature below the melting point.

**CONSTITUTION:** A seed crystal 1 consisting of an oxide single crystal, e.g. Mn- Zn-ferrite single crystal or alumina single crystal, and a starting base material 2 consisting of an oxide polycrystal, e.g. BaTiO<sub>3</sub> or Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, satisfying at least one condition of an oxide polycrystal containing constituent molecule partially or mostly different from the seed crystal 1 or oxide polycrystal having crystal structure different for the seed crystal 1 are prepared. The seed crystal 1 is then united with the starting base material 2 by a method, e.g. contacting, bonding, joining, etc., and the united material is then heat-treated at a temperature below the melting points of both to convert the starting base material 2 into a single crystal having a crystal orientation determined by the crystal orientation of the seed crystal 1.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-30687

⑤Int.Cl. 1

C 30 B 1/02  
29/16

識別記号

序内整理番号

④公開 昭和62年(1987)2月9日

8518-4G  
8518-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

## ④発明の名称 酸化物単結晶の製造法

②特願 昭60-171515

②出願 昭60(1985)8月2日

②発明者 廣田 健 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ②発明者 井上 修 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ②発明者 三原 敏弘 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ①出願人 松下電器産業株式会社 門真市大字門真1006番地  
 ②代理人 弁理士 中尾 敏男 外1名

## 明細書

## 1、発明の名称

酸化物単結晶の製造法

## 2、特許請求の範囲

(1) 酸化物単結晶を種子結晶とし、構成原子の一部もしくは大部分が、種子結晶と異なる酸化物多結晶もしくは、結晶構造が種子結晶と異なる酸化物多結晶のうち少なくともどちらか一方の条件を満たす酸化物を、出発母材とし、出発母材に、前記種子結晶を、接触、接滑、接合等により、合体せしめ、両者の融点以下の温度にて、熱処理することにより、出発母材を種子結晶の結晶方位によって定まる結晶方位を持つ単結晶となすことを特徴とする酸化物単結晶の製造法。

(2) 種子結晶と出発母材多結晶との界面において、両者の酸素原子の配置や配列が、互いに相似形であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸化物単結晶の製造法。

(3) 種子結晶と、出発母材多結晶の、界面において、両者の界面に垂直な酸素原子面の面間隔の差

を、種子結晶の原子面間隔で割った商が、0.3以下であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の酸化物単結晶の製造法。

(4) 種子結晶の熱膨張係数と、出発母材の熱膨張係数の差が、室温から、熱処理の温度までの温度範囲で、 $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸化物単結晶の製造法。

(5) 出発母材として、平均結晶粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下の結晶粒子で構成されている多結晶を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸化物単結晶の製造法。

## 3、発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、電子デバイス用単結晶材料又は、電子デバイス用基板等に用いられる酸化物単結晶の製造法に関する。

## 従来の技術

従来、単結晶と多結晶とを接合し、両者の融点以下の温度で熱処理し、多結晶を単結晶化する固

相単結晶育成法が知られていたが、この場合、種子単結晶と多結晶は、本質的に、同一結晶構造で、かつ、ほぼ同一組成の、いわゆる「ホモ(ジニアス)」型固相単結晶育成法であった(特開昭55-162496号公報)。

#### 発明が解決しようとする問題点

従来の「ホモ」型固相単結晶育成法では、必ず、同一結晶構造で、かつ同一組成の単結晶を、固相単結晶育成法以外の方法、例えば、ブリッジマン法や、ショクランスキー法、等の液相→固相による単結晶育成法や、気相→固相による単結晶育成法によって、別に作成する事が必要となる。それ故、融点近くで、分解するもの、蒸気圧が高くて、高温では、所定の組成を持つものが得られないもの、更には、高温で結晶化した後、室温にまで降温する途中で、結晶構造の転移があるもの等については、種子結晶となる単結晶が得られないために、たとえ、多結晶は合成できても、種子単結晶が作成できないものは、従来の技術では多結晶を単結晶化することはできなかった。

#### 実施例

本発明による、この固相エピタキシーが生じやすくさせるため種子結晶と多結晶との酸素原子の結晶格子内での配置や配列が、相互に整合性よく合わさることが必要である。本発明では、両者の酸素原子の配置や配列が、互いに相似形であることにより高い整合性を得るものである。更に、本発明では、種子結晶と出発母材との接合界面において、両者の界面に垂直な酸素原子面の面間隔の差を、種子結晶の原子面間隔で割った商が0.3以下にすることによる両者の原子面間隔の不一致度、すなわち、種子結晶側の原子面間隔( $b$ )と多結晶側の単結晶化した時の原子面間隔( $b$ )によって、決まるミスフィットパラメーター  $(b-a)/a \times 100$  が小さくなり、固相エピタキシーが生じやすくなる。本発明では固相エピタキシーを誘起させるため、種子結晶と出発母材との接合体を熱処理を留ましくは、多結晶の二次粒成長開始温度近傍で行うが種子結晶と多結晶の熱膨張係数の差が大きいと、接合界面に応力を生じ、接合が不完全になったり、

本発明は、前述の問題点を解決するために、種子結晶と、多結晶が異なる「ヘテロ(ジニアス)」型固相単結晶育成法を、提供するものである。

#### 問題点を解決するための手段

酸化物単結晶を種子結晶とし、構成原子が、種子結晶と異なる酸化物多結晶もしくは、結晶構造が種子結晶と異なる酸化物多結晶のうち、少くともどちらか一方の条件を満たす酸化物を、出発母材とし、出発母材に、前記、種子結晶を接合、接觸、接着等により合体せしめ、両者の融点以下の温度にて、熱処理することにより、出発母材を種子結晶の結晶方位によって定まる結晶方位を持つ単結晶とする。

#### 作用

本発明は、異種の種子結晶を用いて、固相エピタキシーを、両者の接合界面に誘起させて、多結晶を単結晶に転換させるものであり、その単結晶化への駆動力は、結晶粒界の界面エネルギーである。本発明は、この界面エネルギーを有効に生かし、ヘテロ型固相単結晶育成を確立させたものである。

両者にクラックが入ったり、破壊したりする。これら、接合不良の問題や、単結晶化後の破壊の問題は、種子結晶と多結晶の熱膨張係数の差を小さくしてやれば、解決できるものである。本発明は、室温から熱処理温度までの温度範囲で熱膨張係数の差が  $30 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  以下にすることにより、上記、問題が解決できる。又、出発母材の単結晶化については、前述の様に、結晶粒子の粒界エネルギーを駆動力とするので、多結晶の平均結晶粒径が小さい程、単結晶化しやすい。更に、多結晶の結晶構造が、立方晶系でなく、他の結晶系に属するものでは、熱膨張係数が、結晶方向によって異っており、平均結晶粒径が、 $10 \mu\text{m}$  を越えると、内部応力が発生し、結晶粒界が、ゆるんだり、破壊したりするため、単結晶化に支障をきたす。よって、本発明では、出発母材として、平均結晶粒径が、 $10 \mu\text{m}$  以下の結晶粒子で構成されている多結晶を用いることにより、酸化物単結晶が製造できるものである。

以下、実施例をあげる。

## 実施例1

ブリッジマン法で作成した、立方晶系スピネル型の  $Mn-Zn$ -フェライト単結晶 ( $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ )、チョクラルスキーフ法で作成した六方晶系のアルミナ単結晶  $Al_2O_3$  を、それぞれ種子結晶とし、 $Mn-Zn$ -フェライト単結晶では、その(100)面を、アルミナ単結晶では、c一面とa一面を、それぞれ鏡面加工して、第1図の種子結晶1に示すような接合面とした。一方、試薬特級の  $NiO, MgO$  を出発原料とし、これを、等モル比に混合し、仮焼、成形、ホットプレスにより、立方晶系  $NaCl$ 型の  $(Ni_{0.5}Mg_{0.5})O$  の高密度焼結体(理論密度の99%以上)を作成した。

但し、仮焼は800~900°C、大気中で行ない、成形は通常の金型成形により、300kg/cm<sup>2</sup>の圧力にて成形した。ホットプレスは、大気中1200°Cで300kg/cm<sup>2</sup>の圧力で2時間焼結を行った。この多結晶の平均結晶粒径は、6μmであった。比較のため、ホットプレス温度を、1250°Cと1300°Cと高め、平均結晶粒径が、それぞれ、

10μmと、20μmの多結晶も作成した。これらの多結晶を10×20×30mm<sup>3</sup>の直方体に切断加工し、20×30mm<sup>2</sup>の平面を、鏡面に仕上げた。多結晶の  $(Ni_{0.5}Mg_{0.5})O$  の二次粒成長が、1350°Cで開始することを確認した後、 $Mn-Zn$ -フェライトの種子結晶の(100)面と、多結晶の鏡面に、一規定領域を両面に塗布した後、張り合せて接着し第1図のようない体となしたここで2は多結晶である。この接合体を、N<sub>2</sub>ガス雰囲気中にて加熱昇温し、1250°Cで1時間保持後、1370°Cで3時間加熱保持し、その後、室温まで炉冷を行った。熱処理後、試料を4に切断し、切断面を鏡面研磨し、浸塗鏡にて、エッティングを行った。その結果、第2図のようない多結晶2の平均結晶粒径が6μm、及び10μmのものを用いた場合では、接合界面からそれぞれ、2mm, 0.5mm多結晶が<100>方向に単結晶化している事がX線回折、エッチャビット観察、光学顕微鏡観察等により確認できた。但し、第2図の1は種子結晶であり、3は多結晶から単結晶化した領域である。

しかるに、多結晶の平均結晶粒径が、20μmのものでは、単結晶化が生じていなかった。アルミナ単結晶を種子結晶に用いた場合では、酸素原子の配置、配列が多結晶と種子結晶とで相似形となるc一面を接合面としたものでは、平均結晶粒径が6μm, 10μmの多結晶を用いたものは<111>方向にそれぞれ2.2mm, 0.7mm単結晶化しており20μmの多結晶を用いたものは単結晶化していなかった。一方、相似形とならないa一面を接合面としたものでは、いずれの多結晶を用いたものでも単結晶化が認められなかった。但し、c一面を接合面としたものでは、 $(Ni_{0.5}Mg_{0.5})O$ に多段のクラックが発生した。なお、この実験で用いた材料の諸定数は、次の通りであった。 $Mn-Zn$ -フェライトの格子定数は8.48Å、(100)面での酸素の原子面間隔は5.99Å、熱膨張係数は $115 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 、アルミナ単結晶の格子定数は $a=4.76\text{ \AA}$ 、 $c=13.00\text{ \AA}$ 、c面での酸素の原子面間隔は、4.76Å、a一面での酸素の原子面間隔は6.50Å、熱膨張係数はa軸方向で $85 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 。

c軸方向で $95 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 。 $(Ni_{0.5}Mg_{0.5})O$ の格子定数は、4.19Å、熱膨張係数は、 $120 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ であった。この実施例では、接合面で、酸素原子の配置が相似形である。 $Mn-Zn$ -フェライトの(100)面や、アルミナ単結晶のc一面を用いた場合では、単結晶化していた。又、特許請求の第3項でいう面は、 $Mn-Zn$ -フェライトの(100)面で0.30、アルミナのc一面で0.12、a一面で0.36であった。熱膨張係数の点からは、アルミナの単結晶のc一面を接合面とした場合が、熱膨張係数の差が $35 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ と大きく、 $(Ni_{0.5}Mg_{0.5})O$ にクラックが発生していた。多結晶の平均結晶粒径について言えば、10μm以上の20μmのもので、単結晶化が認められなかった。

## 実施例2

試薬特級のa- $Fe_2O_3$ を出発原料とし、これを、圧力300kg/cm<sup>2</sup>で、金型成形し、実施例-1と同様にして、1100°Cで2時間、圧力300kg/cm<sup>2</sup>でホットプレスし、平均結晶粒径が、6μmの高密度焼結体を作成した。この多結晶を、実施例-1

と同様に、Mn-Zn-フェライト単結晶の(100)面と、張り合わせ、大気中で1200°Cで、3時間、熱処理を行った。なお、この $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、多結晶は、六方晶系で、格子定数は $a=5.03\text{ \AA}$ ,  $c=13.76\text{ \AA}$ 、二次粒成長を開始する温度は、1150°Cであった。熱処理後、実施例-1と同様に、試料体を二分し、その切断面を鏡面研磨し、エッティングすると、接合界面から、1.5μm多結晶が単結晶化していた。なお、この $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多結晶の熱膨張係数は、 $100 \times 10^{-7}/\text{°C}$ であり、種子結晶の熱膨張係数との差は、 $20 \times 10^{-7}/\text{°C}$ であった。比較のため、平均結晶粒径が、10μm, 15μmの $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多結晶を作成し、同様の実験を行ったが、結晶粒径が、10μm, 15μmのものは、走査型電子顕微鏡で観察すると結晶粒界が、ゆるんだように、一部、解離しており、単結晶化も10μmのものが、一部単結晶化するだけで、15μmのものは、単結晶化しなかった。

#### 実施例-3

混式共沈法で合成したBaTiO<sub>3</sub>粉体を、実施

合は、単結晶化が認められなかった。又、Mn-Zn-フェライト単結晶の代りに、同じく立方晶系のMgO単結晶(熱膨張係数が、 $138 \times 10^{-7}/\text{°C}$ )を用いて、同様の実験を行った。なおMgOの格子定数は $a=4.21\text{ \AA}$ である。しかし、MgO単結晶を用いた場合には、熱膨張係数の差が $50 \times 10^{-7}/\text{°C}$ 近くもあり、熱処理を行っても、接合がうまくいかず、単結晶化も、認められなかった。

これらの実施例では、第1図に示した様な、種子結晶・多結晶の接合体を用いたが、これは、本発明は具体例の1つでありこの方法に固定するものではない。

#### 発明の効果

本発明では、種子結晶として、通常のブリッジマン法や、ショクタルスキー法によって合成される或化物単結晶を用い、多結晶は作成できるが、単結晶は作成困難な材料を、単結晶化できるという効果を持つものである。

#### 図面の簡単な説明

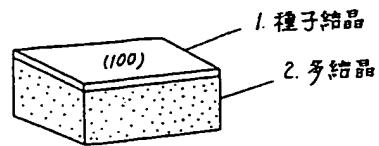
例-1と同様に金型成形し、大気中で1300°Cで3時間300kg/cm<sup>2</sup>の圧力のホットプレスにより、高密度のBaTiO<sub>3</sub>多結晶を作成した。この多結晶は正方晶系であり、格子定数は $a=4.01\text{ \AA}$ ,  $c=4.05\text{ \AA}$ で、その熱膨張係数は、約 $90 \times 10^{-7}/\text{°C}$ であった。多結晶の平均結晶粒径は1μmであった。この多結晶を、実施例-1と同様に、Mn-Zn-フェライト単結晶の(100)面と接合し、1380°Cで3時間、N<sub>2</sub>-1%O<sub>2</sub>中で熱処理を行った。なお、このBaTiO<sub>3</sub>の二次粒成長開始温度は、1350°Cであった。熱処理後、第2図の様に、試料を切断し、その切断面を観察すると、接合界面から、1.5μmの長さで、多結晶が単結晶化していた。なお、この熱処理温度では、BaTiO<sub>3</sub>は、立方晶系に転移しており、その格子定数は $a=4.06\text{ \AA}$ であった。比較のため、平均結晶粒径が、10μmの多結晶、及び、20μmの多結晶を作成し、同様の実験を行ったところ、10μmの多結晶から、結晶粒界のゆるみが一部に見られ、単結晶化も、0.1μm程度であり、20μmの多結晶を用いた場

第1図は本発明の一実施例における種子結晶と多結晶を示す斜視図、第2図は熱処理後、多結晶、種子結晶との接合界面から、単結晶化した部分を示す斜視図である。

1……種子結晶、2……多結晶。

代理人の氏名 井理士 中尾敏男 ほか1名

第 1 図



第 2 図

